

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-330282

(43)Date of publication of application : 30.11.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

C08K 5/42

C08L 63/00

C08L101/12

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 11-142530

(71)Applicant : NAGASE DENSHI KAGAKU KK

(22)Date of filing : 24.05.1999

(72)Inventor : IKEZAKI HIROTSUGU

KITANO KEI

KOTANI TAKESHI

ITO KUNIO

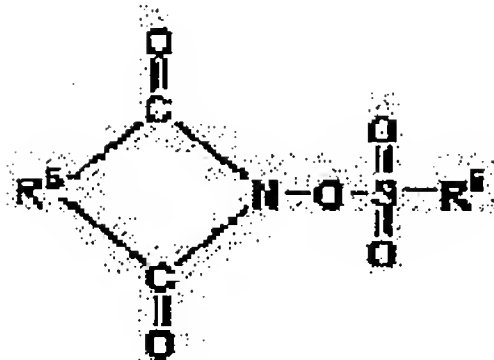
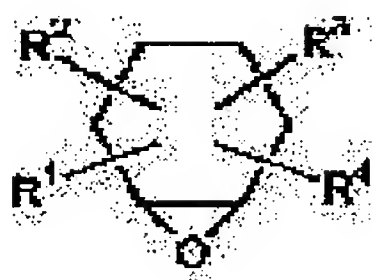
## (54) NEGATIVE RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. showing excellent property concerning to the dependence on coarse or fine patterns with which an excellent pattern form with high sensitivity and high resolution required for a photoresist for the production of a semiconductor and a liquid crystal display can be obtd., by incorporating a specified compd. into an epoxy resin and using a specified compd. as a radiation sensitive acid producing agent.

SOLUTION: The compsn. contains an alkali soluble resin, a radiation sensitive acid producing agent and an epoxy resin. The epoxy resin contains epoxy compds. having four or more structural units of compds. expressed by formula I, and the radiation sensitive acid producing agent is a compd. expressed by formula II. In the formulae, each of R1 to R4 may be different and is a hydrogen atom, alkyl group, cycloalkyl group or the like, and the structural units of the

comps. of formula I which may be different from others are bonded with at least one of the substituents, R5 is an allylene group, alkylene group or alkenylene group which may have substituents, and R6 is an alkyl group, aryl group, perfluoroalkyl group or the like which may have substituents.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

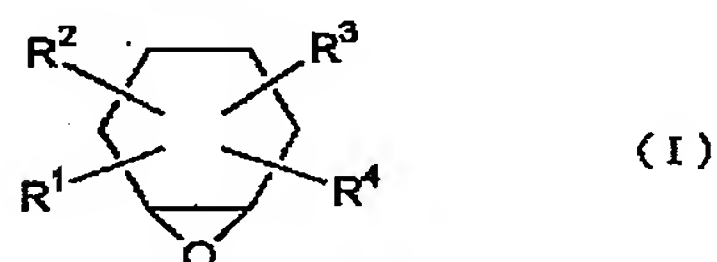
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

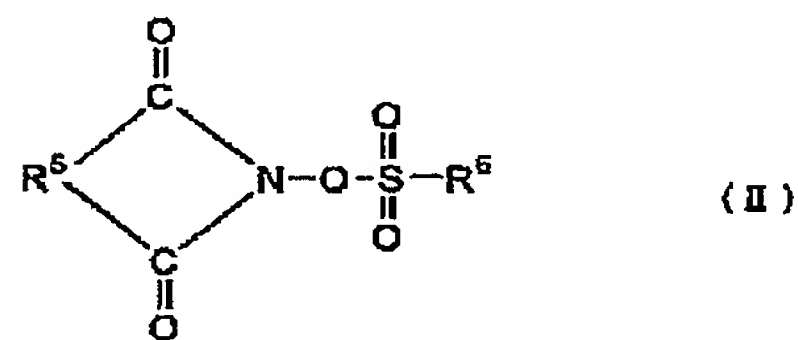
[Claim 1] In a negative-mold radiation-sensitive resin composition containing alkalis soluble resin, a radiation-sensitive acid generator, and an epoxy resin, A negative-mold radiation-sensitive resin composition in which an epoxy resin contains an epoxy compound which has four or more structural units of compound (I) expressed with the general formula-ization 1, and a radiation-sensitive acid generator is characterized by being compound (II) expressed with the general formula-ization 2.

## [Formula 1]



the hydrogen atom in which R<sup>1</sup> – may differ from R<sup>4</sup> mutually among the formula. An alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryl group, a hydroxyl group, A carboxyl group, a formyl group, the alkoxycarbonyl group, the sulfonyl group, the sulfonyloxy group, and the carbonyl group were shown, and the structural unit of said compound [ of these substituents / which may change mutually with either at least ] (I) has joined together.

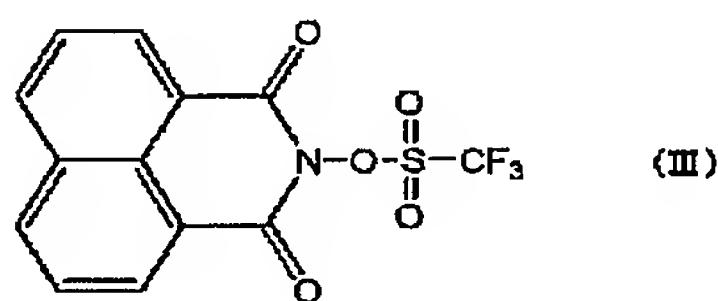
## [Formula 2]



(R<sup>5</sup> expresses among a formula an allylene group, an alkylene group, or an alkenylene group which may be replaced, and R<sup>6</sup> expresses an alkyl group, an aryl group, a perfluoroalkyl group, or a perfluoro aryl group which may be replaced.)

[Claim 2] The negative-mold radiation-sensitive resin composition according to claim 1 which is that in which a radiation-sensitive acid generator contains compound (III) expressed with the general formula-ization 3.

## [Formula 3]




---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The negative-mold radiation-sensitive resin composition in which this invention is especially useful as a semiconductor and photoresist for liquid crystal display manufacture, . Contained the radiation-sensitive acid generator which has high sensitivity to light in detail, and corresponded to the 2.38% tetramethylammonium hydroxide developing solution usually used in a semiconductor manufacture site. The pattern shape excellent in high sensitivity and high resolution nature is acquired, and it is related with the negative-mold radiation-sensitive resin composition excellent in density dependency.

[0002]

[Description of the Prior Art] These days, progress of the densification in a semiconductor device and high integration is remarkable, and the definition in the ultra-fine processing technology is increasingly required to line width the field of 0.18 micrometer. And in order to respond to this, the light source which emits light in the ultraviolet rays of short wavelength, KrF, an ArF excimer laser, etc. are beginning to be used, and also development of the resist which induces an electron beam and X-rays is furthered. Use of the phase shift mask is considered as a means to realize high integration. When using a Levenson type phase shift mask especially, it is known that negative resist is useful (the "monthly semiconductor world" June, 1993 item, 94 pages - 98 pages (press journal company)).

[0003] Development of the negative resist composition which can realize densification of a device and high integration from such a background was desired. On the other hand in the semiconductor manufacture site, reduction of a production cost and improvement in productivity, and an improvement of work environment are demanded, and development of the photosensitive resin composition which meets the demand is desired. As a conventional negative-mold photosensitive composition, the constituent which consists of a mixture of cyclized rubber and a screw azide cross linking agent is known. However, this photosensitive composition had many things using an inflammable organic solvent as a developing solution or a rinse after development, and use had become a problem on work environment.

[0004] About the negative-mold radiation-sensitive constituent containing an amino resin cross linking agent and a photo-oxide generating agent, many JP,10-293339,A is indicated as the start. The combination of amino resin and a trichloromethyl-ized triazine series acid generator is indicated by JP,7-140660,A. However, in the radiation-sensitive resin composition containing this halogen type acid generator, having the problem that the emitted hydrogen chloride gas adheres to a photo mask is pointed out (refer to JP,8-95238,A). In JP,6-236024,A, the radiation-sensitive constituent which used various sulfonic ester as a photo-oxide generating agent is indicated. However, the outstanding pattern shape cannot be acquired in

this constituent.

[0005] Although the photosensitive resist composition which uses an epoxy resin cross linking agent and sulfonic acidimide is stated to JP,4-291258,A, a radiation-sensitive resin composition suitable for a semiconductor manufacture use cannot be obtained only with the art currently indicated here. As a constituent containing an epoxy resin, although indicated by JP,6-59444,A and JP,10-10729,A, in this gazette, it is indicated that amino resin is an essential ingredient as a cross linking agent. The novolak-type-epoxy-resin containing composition currently indicated by JP,10-62991,A, It is inapplicable to the 2.38% tetramethylammonium hydroxide (0.27N tetramethylammonium hydroxide) solution which is an aqueous alkali developing solution currently used for usual in the semiconductor manufacture site.

[0006] To W.Conley et al., SPIE vol.1262, and 49 pages – 59 pages (1990), the resist composition containing cycloaliphatic epoxy resin (Ciba-Geigy CY179) of two functional groups is indicated. However, the developing time for 2 minutes or more is required for this constituent also at the high-concentration developing solution of 0.32N, and the developing solution of 0.27N, and it is difficult to use as a resist composition for semiconductor manufacture in which high productivity is called for. The photosensitive composition containing cycloaliphatic epoxy resin of four functional groups indicated to JP,7-5301,A is a positive type.

The negative-mold constituent made into the purpose differs in this invention fundamentally.

[0007]

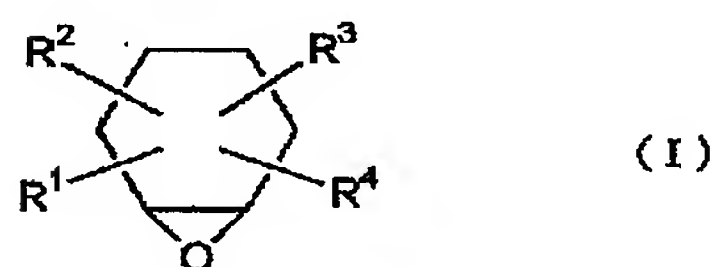
[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of above-mentioned many points, this invention was made as a result of this invention persons' wholeheartedly research, and the purpose of this invention, A semiconductor, the high sensitivity required of the photoresist for liquid crystal display manufacture, and the pattern shape excellent in high resolution nature are acquired, and it is in providing the negative-mold radiation-sensitive resin composition excellent in density dependency.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, a negative-mold radiation-sensitive resin composition of this invention, In a negative-mold radiation-sensitive resin composition containing alkalis soluble resin, a radiation-sensitive acid generator, and an epoxy resin, An epoxy resin contains an epoxy compound which has four or more structural units of compound (I) expressed with the general formula-ization 4, and a radiation-sensitive acid generator is compound (II) expressed with the general formula-ization 5.

[0009]

[Formula 4]



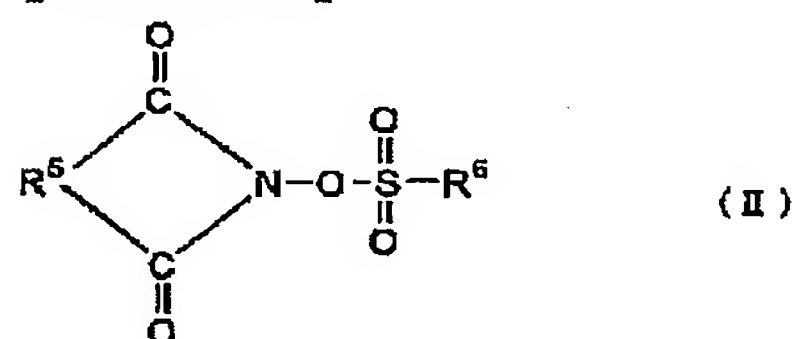
[0010] the hydrogen atom in which  $R^1$  – may differ from  $R^4$  mutually among the formula. An alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryl group, a hydroxyl group, A carboxyl group, a formyl group, the alkoxycarbonyl group, the sulfonyl group, the sulfonyloxy group, and the carbonyl group were shown, and the



structural unit of said compound [ of these substituents / which may change mutually with either at least ] (I) has joined together.

[0011]

[Formula 5]



[0012](R<sup>5</sup> expresses among a formula the allylene group, alkylene group, or alkenylene group which may be replaced, and R<sup>6</sup> expresses the alkyl group, the aryl group, perfluoroalkyl group, or perfluoro aryl group which may be replaced.)

[0013]As alkalis soluble resin, for example Phenol novolak resin, . Are represented by polyvinyl alcohol, polyhydroxy styrene, poly (meta) acrylic acid derivative, etc. The monomer which has acidic functional groups, such as a phenolic hydroxyl group and a carboxyl group, and one or more polymerization nature double bonds. (it is hereafter called "a monomer (a)".) -- it is obtained by using one or more sorts -- addition condensation system resin. (it is only hereafter called "addition condensation system resin".) -- in addition, hydrogenation resin of the copolymer of hydrogenation resin of a hydroxystyrene homopolymer and hydroxystyrene, and the above-mentioned acrylic acid derivative, a methacrylic acid derivative and a styrene derivative can be mentioned.

[0014]The resultant of phenols and aldehyde is mentioned as phenol novolak resin. As phenols, phenol, o-, m-, or p-cresol, A 2,5-xyleneol, a 3,6-xyleneol, a 3,4-xyleneol, 2,3,5-trimethyl phenol, 4-t-butylphenol, 2-t-butylphenol, 3-t-butylphenol, 2-ethylphenol, 3-ethylphenol, 4-ethylphenol, 3-methyl-6-t-butylphenol, 4-methyl-2-t-butylphenol, Hydroxy aromatic compounds, such as 2-naphthol, 1,3-dihydroxynaphthalene, 1,6-dihydroxynaphthalene, and 1,7-dihydroxynaphthalene, are mentioned. As aldehyde, formaldehyde, paraformaldehyde, acetaldehyde, propylaldehyde, benzaldehyde, phenylaldehyde, salicylaldehyde, etc. are mentioned. The reaction of phenols and aldehyde is performed under existence of a catalyst, and it is carried out in bulk or a solvent. As a catalyst, organic acid (formic acid, oxalic acid, p-toluenesulfonic acid, etc.), inorganic acid (phosphoric acid, chloride, sulfuric acid, etc.), and divalent metal salts (zinc acetate, magnesium acetate, etc.) are mentioned.

[0015]In a negative-mold radiation-sensitive resin composition of above-mentioned this invention, it is desirable to contain phenol novolak resin obtained in alkalis soluble resin from a phenolic compound containing 75 % of the weight or more of m-cresol. Especially phenol novolak resin used by this invention has desirable phenol novolak resin in which content of m-cresol is obtained 75% of the weight or more from 100 or less % of the weight of a phenolic mixture, and above quoted phenols can be used for it as the remainder. As content of m-cresol in a phenolic mixture, it is 100 % of the weight 100 or less % of the weight of 85 % of the weight or more 100 or less % of the weight of 80 % of the weight or more most preferably still more preferably 100 or less % of the weight of 75 % of the weight or more. When content of m-cresol uses phenol novolak resin obtained from less than 75% of the weight of a phenolic compound, heat resistance and definition fall and it is not desirable.

[0016]As the aforementioned addition condensation system resin, hydroxystyrene, hydroxy- $\alpha$ -methylstyrene, Addition condensation system resin which has the repeating unit in which at least one sort of polymerization nature double bonds of a monomer (a) which has acidic functional groups, such as phenolic hydroxyl groups, such as vinylbenzoic acid, acrylic acid (meta), crotonic acid, and maleic acid, and a carboxyl group, cleft is preferred. As a concrete example of such a monomer (a), For example, (1) Monomer which has phenolic hydroxyl groups, such as o-hydroxystyrene, m-hydroxystyrene, p-hydroxystyrene,  $\alpha$ -methyl-o-hydroxystyrene,  $\alpha$ -methyl-m-hydroxystyrene, and  $\alpha$ -methyl-p-hydroxystyrene;

(2) Monomer; which has carboxyl groups, such as acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid, and cinnamic acid, can be mentioned.

[0017]Although it may comprise only a repeating unit in which a polymerization nature double bond of said monomer (a) cleft, as long as generated resin is alkali solubility, said addition condensation system resin, It can also have further other repeating units in which a polymerization nature double bond of a monomer (henceforth "a monomer (b)") which does not have an acidic functional group cleft if needed. As a concrete example of such a monomer (b), it is (3), for example. Aromatic vinyl compounds, such as styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, p-methylstyrene, and vinylnaphthalene;

(4) (Meta) Acrylic ester compounds, such as methyl acrylate, acrylic acid (meta)-t-butyl, acrylic acid (meta) adamantyl, and acrylic acid (meta) naphthyl (meta);

(5) Aliphatic series vinyl compounds, such as t-butoxyvinyl and vinyl acetate;

(6) (Meta) Nitrogen-containing compound which has polymerization nature double bonds, such as acrylonitrile, vinylpyridine, and vinyl pyrrolidone;

(7) Acid anhydrides, such as a maleic anhydride;

(8) Hydrocarbon system compound; such as isoprene, butadiene, norbornene, and a cyclopentadiene, can be mentioned.

[0018]In this invention, it is the purpose of adjusting suitably alkali solubility over an alkali developing solution of a resist tunic, and it is preferred to use addition condensation system resin obtained from a monomer (a) and a monomer (b) as alkalis soluble resin. although a kind of other repeating units contained if needed cannot generally prescribe content of a repeating unit which has an acidic functional group in such addition condensation system resin — usually — 15–95–mol % — it is 20–80–mol % preferably. Furthermore, said addition condensation system resin is protective groups, such as t-butyl group, t-butoxycarbonyloxy group, and an acetyl group, besides a method of obtaining by addition condensation of said monomer, for example, After obtaining addition condensation system resin which has the repeating unit in which a polymerization nature double bond of a monomer which has the functional group which replaced a hydrogen atom of a phenolic hydroxyl group or a hydrogen atom of a carboxyl group cleft, target addition condensation system resin can be obtained by hydrolyzing the protective group. As a concrete example of a monomer which forms such a repeating unit, it is (9), for example. Monomer by which phenolic hydroxyl groups, such as p-t-butoxystyrene and p-t-butoxycarbonyloxy styrene, were protected by a protective group;

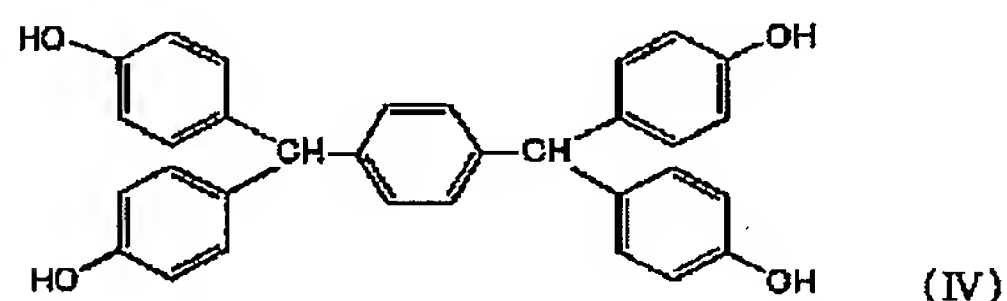
(10) Carboxyl groups, such as acrylic acid-t-butyl and methacrylic acid-t-butyl, can mention monomer; protected by a protective group.

[0019] Addition condensation for manufacturing said addition condensation system resin, According to a kind of a monomer (a), a monomer (b) used if needed, and reaction medium, a polymerization initiator or polymerization catalysts, such as a radical polymerization initiator and an anionic polymerization catalyst, can be chosen suitably, and it can carry out with proper polymerization gestalten, such as solution polymerization and an emulsion polymerization. As alkalis soluble resin of this invention, two or more sorts may use the aforementioned phenol novolak resin and addition condensation system resin, mixing.

[0020] A more desirable negative-mold radiation-sensitive resin composition can be obtained as an alkalis-soluble-resin ingredient by making a phenolic compound (ballast) and a phenolic low molecular weight compound which has about 2-6 benzene rings especially contain. As an example of such a phenolic compound, tris(4-hydroxyphenyl) methane, compound (IV) shown by the following general formula-ization 6, and compound (V) shown by the general formula-ization 7 can be mentioned.

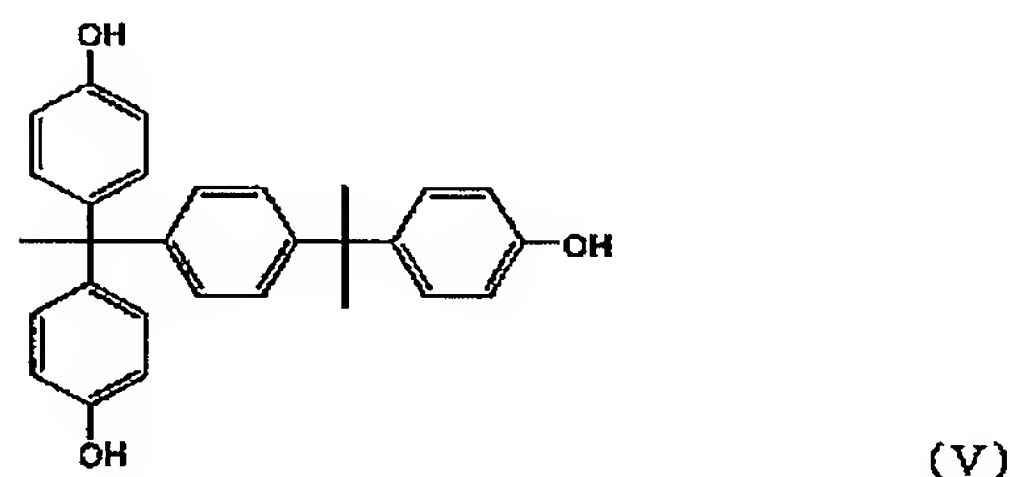
[0021]

[Formula 6]



[0022]

[Formula 7]



[0023] By adding these phenolic low molecular weight compound, the solubility of the unexposed part to a developing solution can go up, and high resolution nature and desirable pattern shape can be acquired. By using above compound (IV) especially, the outstanding definition and more desirable pattern shape can be acquired. As an addition of such a phenolic low molecular weight compound, it is usually 25 or less % of the weight of 2 % of the weight or more 40 or less % of the weight of 2 % of the weight or more preferably among an alkalis-soluble-resin ingredient. When an addition is less than 2 % of the weight, the dissolution rate to the alkali developing solution of an unexposed part falls, and definition gets worse. When an addition exceeds 40 % of the weight, the solubility of an exposure part goes up remarkably and desirable pattern shape cannot be acquired.

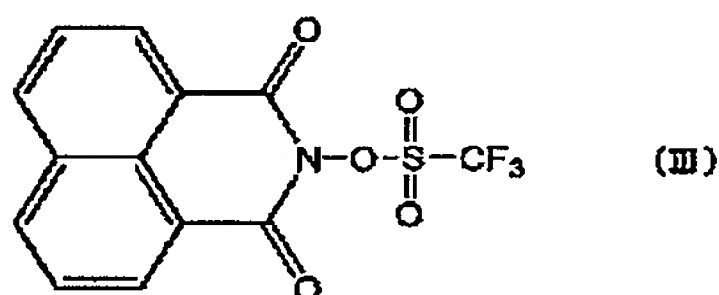
[0024] As mentioned above, as a radiation-sensitive acid generator used by this invention, the sulfonic acid imide compound which is compound (II) of said general-formula-izing 5 can be mentioned. Especially in this invention, the radiation-sensitive resin composition which was excellent in the hardenability of an exposure part with the perfluoroalkyl sulfonic acid by which it is generated can be obtained by using the sulfonic acid



imide compound which has perfluoroalkyl groups, such as a trifluoromethyl group. Compound (III) expressed with the following general formula-ization 8 as an example of representation of such a compound can be mentioned. That is, in the negative-mold radiation-sensitive resin composition of above-mentioned this invention, it is desirable to contain compound (III) expressed with the general formula-ization 3 in a radiation-sensitive acid generator.

[0025]

[Formula 8]



[0026] In addition, acid generator the perfluoroalkyl sulfonic acidimide from which two or more sorts of kinds other than the above-mentioned perfluoroalkyl sulfonic acidimide differ as an acid generator in the range which does not spoil definition, or another may be contained. As this acid generator, it is (1), for example. Onium salt trifluoromethanesulfonate, such as triphenylsulfonium triflate and diphenyliodonium triflate; (2) beta-keto sulfones, such as bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, bis(phenyl sulfonyl)methane, and bis(phenyl sulfonyl)diazomethane, and these alpha-diazo compounds; (3) Alkyl-sulfonic-acid ester compounds, such as benzoin tosylate and pyrogallol methanesulfonic acid triester, and aryl sulfone acid ester compound; can be mentioned. As content of an acid generator, 6.0 or less weight section 1.0 or more-weight section is 4.0 or less weight section 1.0 or more-weight section 4.5 or less weight section 1.0 or more-weight section most preferably to alkalis-soluble-resin 100 weight section. Undesirably, when an addition is less than 1.0 weight sections, since the fall of sensitivity and the remaining rate of membrane of an exposure part fall, if 6.0 weight sections are exceeded, the dissolution rate of an unexposed part will fall and high resolution nature will not be obtained.

[0027] As mentioned above, an epoxy resin as a cross linking agent used by this invention contains an alicyclic epoxy compound which has in intramolecular four or more structural units of compound (I) expressed with the general formula-ization 4. By using an epoxy resin containing an alicyclic epoxy compound of these four or more functional groups, it excels in transparency in an exposure wavelength, and a high resist pattern of hardenability can be formed. As what is marketed with a suitable epoxy compound, Daicel Chemical Industries, Ltd. make trade name: EPOLEAD GTs 400, 401, and 403 are mentioned.

[0028] In addition to these epoxy compounds, other various alicyclic epoxy compounds. For example, cycloaliphatic epoxy resin (for example, trade name by Daicel Chemical Industries, Ltd.: the SEROKI site 2021P, the SEROKI site 2080) of three or less functional groups, cyclohexane oxide, vinyl cyclohexane oxide, etc. may be contained. The other epoxy compound, for example, bisphenol A diglycidyl ether, Butanediol diglycidyl ether, phenyl glycidyl ether, When various glycidyl ether compounds represented by epoxy type novolak resin etc. are used, there is inconvenience, such as aggravation of the development nature of an unexposed part, aggravation of the hardenability of an exposure part, and a fall of the heat resistance of a resist pattern formed on a wafer. On manufacture, since a chlorine-based impurity resulting from glycidyl chloride is included, many of these compounds cannot be conveniently used as a resist raw material for



semiconductor manufacture. When used, the alicyclic epoxy compound 2021P, for example, above-mentioned SEROKI site, of three or less functional groups, membrane formation nature in an exposure part cannot fall, and a suitable resist pattern excellent in pattern shape and heat resistance cannot be formed.

[0029] 25 or less weight section seven or more-weight section is 18 or less weight section eight or more-weight section 20 or less weight section eight or more-weight section most preferably preferably [ to alkalis-soluble-resin 100 weight section ] as an addition of an epoxy compound used by this invention. If sufficient bridge construction for an exposed part is not acquired, reduction in a remaining rate of membrane and degradation of shape break out and an addition exceeds 25 weight sections when an addition is less than seven weight sections, degradation of shape and aggravation of definition occur due to the fall of a dissolution rate of an unexposed part, and it is not desirable. An additive which has compatibility in a constituent of this invention if needed further. For example, ingredients used commonly, such as a sensitizer which raises a color for improving the visibility of surface-active agents, such as resin for improving performance of a resist film, etc., a plasticizer, stabilizer, and a fluorochemical surfactant, and a resist pattern after development and the sensitization effect, can also be added.

[0030] The above-mentioned constituent dissolves in a solvent and a negative type photoresist composition is prepared. As the above-mentioned solvent, 2-heptanone, cyclohexanone, methyl butyl ketone, Ketone, such as methyl ethyl ketone and 1,1,1-trimethyl acetone. Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monopropylether acetate, propylene glycol monomethyl ether, Propylene glycols, such as propylene glycol monoethyl ether and propylene glycol monopropyl ether. 2-methyl hydroxypropionate (methyl lactate), 2-ethyl hydroxypropionate (ethyl lactate), Aliphatic-carboxylic-acid ester species, such as 2-hydroxypropionic acid ester species, such as 2-propyl hydroxypropionate, ethyl acetate, propyl acetate, and butyl acetate, gamma-butyllactone, etc. are mentioned. These solvents may be used independently, and even if it uses combining two or more sorts, they are not cared about. As a suitable solvent, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA) is especially mentioned as an example.

[0031] A solution of a resist composition of this invention is prepared by filtering a solution of 5 to 50 % of the weight of solids concentration which totaled all the resist compositions in a resist composition solution, for example, for example with a filter with an aperture of about 0.2 micrometer. When forming a resist pattern from a resist composition of this invention, A solution of this resist composition by spin coating, flow casting, roll coating, or other means. For example, by applying on substrates, such as a wafer covered with a silicon wafer and aluminum, an organic antireflection film, and an inorganic antireflection film, and glass, this resist tunic is irradiated with radiation so that a resist tunic may be formed and a desired pattern may be formed. According to a radiation-sensitive acid generator to be used and a kind of alkalis soluble resin, \*\*\*\* corpuscular beams, such as X-rays, such as far ultraviolet rays, such as excimer lasers, such as ultraviolet rays, such as g line, h line, and i line, KrF, and ArF, and a synchrotron radiation line, and an electron beam, are used for radiation used in that case, choosing them suitably. According to a blending ratio of each ingredient in irradiation conditions, such as a dose of radiation, and a resist composition, a kind of additive agent, etc., radiation which was mentioned above is chosen suitably.

[0032] Since influence of a basic impurity etc. which are contained in work atmosphere is prevented when

forming a resist pattern using a resist composition of this invention, a protective film can also be provided on a resist tunic. In this invention, in order to raise temperature of appearance of a resist tunic, calcinating after an exposure of radiation is preferred. Although the heating condition changes according to a blending ratio of each ingredient of a resist composition, a kind of additive agent, etc., it is usually 50–150 \*\* preferably 30–200 \*\*. Subsequently, a predetermined resist pattern is made to form by developing negatives with an alkali developing solution. A radiation-sensitive resin composition of this invention for 30 to 90 seconds by washing with water after development for 30 to 70 seconds more preferably in the 23 \*\* 2.38% tetramethylammonium hydroxide solution by which normal use is carried out in a semiconductor manufacture site, A resist pattern outstanding on a substrate can be made to form.

[0033]In addition, as a developing solution, alkaline aqueous solutions other than the above may be used. For example, an alkaline aqueous solution which usually dissolved alkaline compounds, such as sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, a specific silicate, an ammonia solution, ethylamine, Kolin, and piperidine, one to 10% of the weight so that it might become 2 to 5% of the weight of concentration preferably is mentioned. To said developing solution, a proper quantity of water soluble organic solvents, such as methanol and ethanol, and surface-active agents can also be added, for example. A radiation-sensitive resin composition of this invention is not limited to negative resist for semiconductor manufacture, and is useful also as negative resist for liquid crystal display manufacture, etc., for example.

[0034]

[Example]An example and a comparative example are shown below and the place by which it is characterized [ of this invention ] is clarified further.

The alkalis soluble resin, the radiation-sensitive acid generator, epoxy resin, and solvent which are shown in the one to Examples 1–7 and comparative example 6 table 1 were mixed, and it dissolved, and by carrying out microfiltration with a 0.2-micrometer filter, the foreign matter was removed and the solution of the resist composition was obtained. After carrying out spin coating of the solution of the obtained resist composition on a 5-inch silicon wafer, calcination was performed for 90 seconds at 110 \*\*, and the resist tunic was made to form. The 1.0-micrometer-thick resist tunic was irradiated with radiation via the pattern mask by Hitachi i line (365 nm) irradiation equipment LD5010i (numerical aperture 0.40), and calcination after the radiation irradiation for 90 seconds was performed at 110 \*\*. Subsequently, it was made to dry and the resist pattern was formed, after developing negatives with the paddle method for 60 seconds with the developing solution which consists of 2.38% of the weight of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution and rinsing for 20 seconds by deionized water. The obtained result was shown in Table 1.

[0035]

[Table 1]

	アルカリ可溶性樹脂		フェノール性化合物		感放射線性酸発生剤		エポキシ樹脂		溶剤		最適露光量	解像度	テーパー角	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	mJ/cm <sup>2</sup>	μm	度	
実施例	1	A1	180	B1	20	C1	7	D1	43	F1	750	45	0.40	86
	2	A1	180	B2	20	C1	7	D1	43	F1	750	45	0.40	88
	3	A2	180	B2	20	C1	7	D1	43	F2	750	47	0.40	88
	4	A2	185	B2	15	C2	7	D1	43	F2	750	47	0.40	86
	5	A2	185	B3	15	C2	7	D1	43	F2	750	42	0.40	88
	6	A1	185	B1	15	C2	7	D2	43	F2	750	42	0.40	88
	7	A1	185	B2	15	C2	7	D2	43	F3	750	44	0.40	89
比較例	1	A1	180	B1	20	C1	7	D3	43	F3	750	—	5.00	—
	2	A1	200	—	—	C1	7	D3	43	F2	750	—	x	—
	3	A1	185	B2	15	C1	7	D3	43	F2	750	—	x	—
	4	A1	185	B2	30	C1	7	D3	43	F2	750	—	x	—
	5	A1	185	B2	15	C2	7	D4	43	F2	750	—	x	—
	6	A1	185	B2	15	C2	7	D5	43	F2	750	—	x	—

[0036] The alkalis soluble resin, the radiation-sensitive acid generator, epoxy resin, and solvent which are shown in the seven to Examples 8-11 and comparative example 10 table 2 were mixed, and it dissolved, and by carrying out microfiltration with a 0.2-micrometer filter, the foreign matter was removed and the solution of the resist composition was obtained. After carrying out spin coating of the solution of the obtained resist composition on a 5-inch silicon wafer, calcination was performed for 90 seconds at 110 \*\*, and the resist tunic was made to form. The 1.0-micrometer-thick resist tunic was irradiated with radiation via the pattern mask by NIKON KrF stepper NSR2005EX8A (numerical aperture 0.50), and calcination after the radiation irradiation for 90 seconds was performed at 110 \*\*. Subsequently, it was made to dry and the resist pattern

was formed, after developing negatives with the paddle method for 60 seconds with the developing solution which consists of 2.38% of the weight of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution and rinsing for 20 seconds by deionized water. The obtained result was shown in Table 2.

[0037]

[Table 2]

	アルカリリ可溶性樹脂		フェノール性化合物		感放射線性酸発生剤		エポキシ樹脂		溶剤		最適露光量	解像度	テーパー角
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	mJ/cm <sup>2</sup>	μm	度
実施例 8	A4	200	—	—	C3	7	D1	43	F1	750	38	0.26	88
9	A4	185	B1	15	C1	7	D1	43	F1	750	40	0.26	86
10	A5	200	—	—	C4	7	D1	43	F2	750	36	0.28	88
11	A5	185	B1	15	C2	7	D1	43	F2	750	38	0.26	87
比較例 7	A4	200	—	—	C1	7	D3	43	F2	750	—	x	—
8	A4	200	—	—	C1	7	D4	43	F2	750	—	x	—
9	A4	200	—	—	C2	7	D5	43	F2	750	—	x	—
10	A4	185	B1	15	C1	7	D3	43	F2	750	—	x	—

[0038] Each ingredient and a solvent given in Table 1 and Table 2 are as follows.

(1) Alkalis soluble resin (A1) : m-cresol /p-cresol=100/0 [weight-average-molecular-weight (henceforth "Mw") =12,000 of the polystyrene conversion measured by cresol component composition (% of the weight)



and GPC]

(A2) : m-cresol / p-cresol=80/20 [cresol component composition (% of the weight) and Mw=11,000]

(A3) : m-cresol / p-cresol = 50/50 [cresol component composition (% of the weight) and Mw=12,000]

(A4): Polyhydroxy styrene [Mw=12,000]

(A5): Poly (hydroxystyrene/styrene) copolymer [copolymerization ratio =80/20, Mw=10,000]

[0039](2) phenolic compound (B1): — tris(4-hydroxyphenyl) methane (B-2): — compound (IV) expressed with the aforementioned general formula-ization 6

(B3) : compound (V) expressed with the aforementioned general formula-ization 7

(3) Radiation-sensitive acid generator (C1) : compound (III) expressed with the aforementioned general formula-ization 8

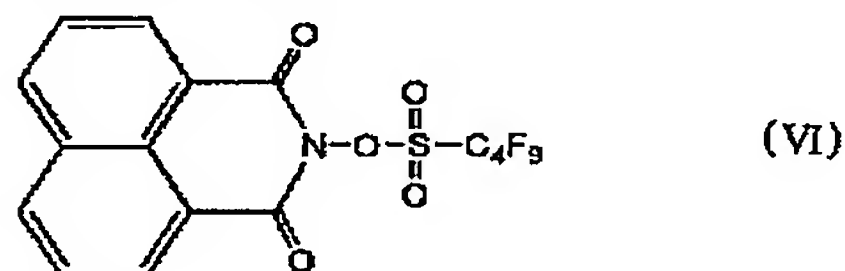
(C2) : compound (VI) expressed with the general formula-ization 9

(C3) : compound (VII) expressed with the general formula-ization 10

(C4) : compound (VIII) expressed with the general formula-ization 11

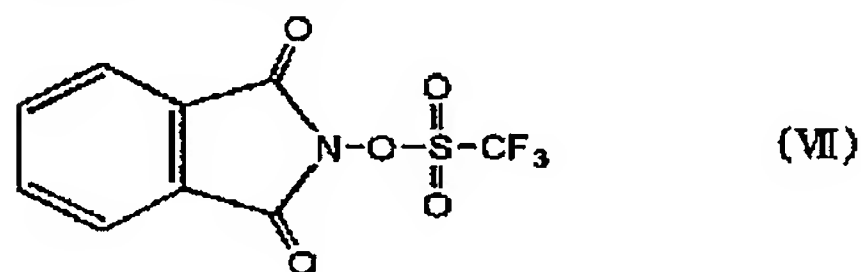
[0040]

[Formula 9]



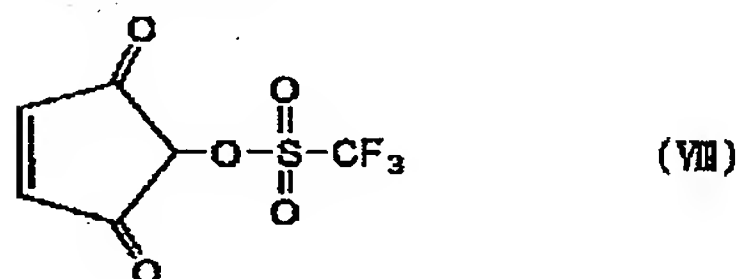
[0041]

[Formula 10]



[0042]

[Formula 11]



[0043](4) Cross linking agent (epoxy resin)

(D1) : EPOLEAD GT401 (weight per epoxy equivalent 220) (trade name)

(D2) : EPOLEAD GT403 (weight per epoxy equivalent 278) (trade name)

(D3) : SEROKI site 2021P (trade name) (weight per epoxy equivalent 134)

(D4) : phenol novolak epoxy resin (weight per epoxy equivalent 214)

(D5) : bisphenol A diglycidyl ether (weight per epoxy equivalent 184)

(5) solvent (F1):2-heptanone (F2): — propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (F3): — 2-ethyl

hydroxypropionate [0044](6) Optimum light exposure : light exposure (7) to which a 0.45-micrometer line and space pattern is finished in 1:1 Resolution: The size of the minimum resist pattern currently resolved

when it glares by an optimum light exposure was measured, and it was considered as resolution. It is shown that x seal was not able to form a line and space pattern.

(8) Tapered angle : the substrate which has a resist pattern after development was cut, the angle which a substrate and the 0.45-micrometer line and space pattern side inside make with an electron microscope was measured, and it asked as a tapered angle.

[0045]The radiation-sensitive resin composition of this invention can be used conveniently for ArF exposure. The example is shown below.

In example 12 Example 8, poly (acrylic acid / maleic anhydride / methyl methacrylate / NORUBO nil acrylate) [copolymerization ratio =20/10/40/10 and Mw=1,100] are used for base resin (alkalis soluble resin), Exposure was changed into the ArF (wavelength of 193 nm) exposure device, and also it processed similarly, and a 0.18-micrometer line and space pattern was obtained. The optimum light exposure was 20 mJ/cm<sup>2</sup> and the tapered angle was 86 degrees.

[0046]

[Effect of the Invention]Since this invention is constituted as mentioned above, the following effects are done so.

(1) The pattern shape which contained the radiation-sensitive acid generator which has high sensitivity to light, and was excellent in the light exposure dependency as negative resist for semiconductor manufacture, and was excellent in high resolution nature can be acquired.

(2) Although especially the negative-mold radiation-sensitive resin composition of this invention is useful as negative resist for semiconductor manufacture, the pattern shape which was excellent in high sensitivity and high resolution nature also as negatives resist for manufacture, such as other uses, for example, a liquid crystal display etc., is acquired, and it is excellent in density dependency.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-330282  
(P2000-330282A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/42		C 0 8 K 5/42	4 J 0 0 2
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A
101/12		101/12	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-142530  
(22) 出願日 平成11年5月24日 (1999. 5. 24)

(71) 出願人 000110516  
ナガセ電子化学株式会社  
大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号  
(72) 発明者 池崎 洋次  
兵庫県龍野市龍野町中井236 ナガセ電子  
化学株式会社兵庫工場内  
(72) 発明者 北野 慶  
兵庫県龍野市龍野町中井236 ナガセ電子  
化学株式会社兵庫工場内  
(74) 代理人 100076705  
弁理士 塩出 真一 (外1名)

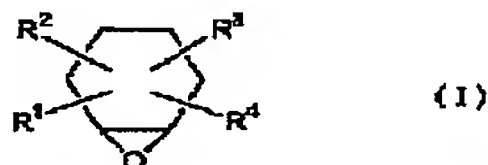
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

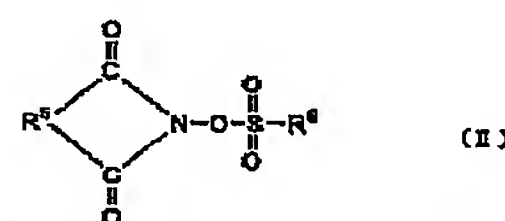
【構成】 アルカリ可溶性樹脂、感放射線性酸発生剤、エポキシ樹脂を含有してなるネガ型感放射線性樹脂組成物において、エポキシ樹脂が、一般式化1で表される化合物 (I) の構造単位を4つ以上有するエポキシ化合物を含有するものであり、感放射線性酸発生剤が、一般式化2で表される化合物 (II) であるネガ型感放射線性樹脂組成物。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は互いに異なっていても良い水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、水酸基、カルボキシ基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、カルボニル基を示し、これら置換基の少なくともいずれかにより、互いに異なっていても良い前記化合物 (I) の構造単位が結合している。)

【化2】



(式中、R<sup>5</sup>は置換されていても良いアリーレン基、アルキレン基もしくはアルケニレン基を表し、R<sup>6</sup>は置換されていても良いアルキル基、アリール基、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアリール基を表す。)

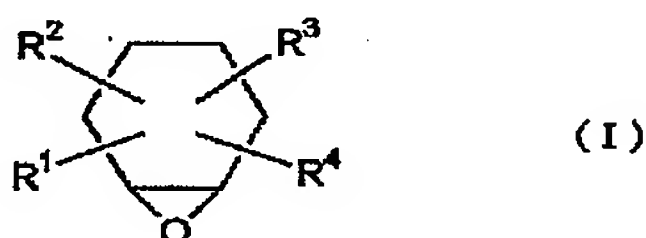
【効果】 半導体、及び液晶ディスプレイ製造用フォトリソレジストとして特に有用なネガ型感放射線性樹脂組成物が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂、感放射線性酸発生剤、エポキシ樹脂を含有してなるネガ型感放射線性樹脂組成物において、

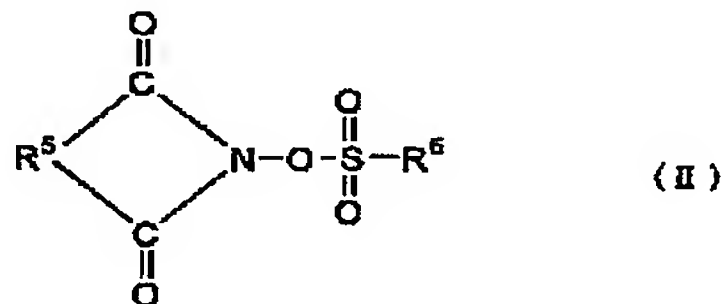
エポキシ樹脂が、一般式化1で表される化合物(I)の構造単位を4つ以上有するエポキシ化合物を含有するものであり、感放射線性酸発生剤が、一般式化2で表される化合物(II)であることを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

## 【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに異なっていても良い水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、水酸基、カルボキシ基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、カルボニル基を示し、これら置換基の少なくともいずれかにより、互いに異なっていても良い前記化合物(I)の構造単位が結合している。)

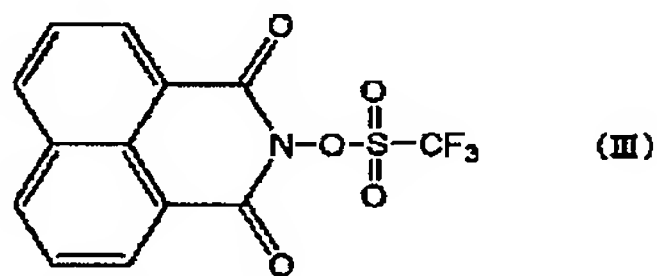
## 【化2】



(式中、 $R^5$ は置換されていても良いアリーレン基、アルキレン基もしくはアルケニレン基を表し、 $R^6$ は置換されていても良いアルキル基、アリール基、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアリーレン基を表す。)

【請求項2】 感放射線性酸発生剤が、一般式化3で表される化合物(III)を含有するものである請求項1記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

## 【化3】



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体、及び液晶ディスプレイ製造用フォトレジストとして特に有用なネガ型感放射線性樹脂組成物、詳しくは光に対して高い感度を持つ感放射線性酸発生剤を含有し、半導体製造現場で通常用いられる2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム現像液に対応した、高感度、かつ高解像性で優れたパターン形状が得られ、疎密依存性に優れたネガ型感放射線性樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、半導体デバイスにおける高密度化、高集積度化の進歩は著しく、その微細加工技術における解像性は、線幅0.18 $\mu\text{m}$ 領域まで要求されるようになってきている。そして、これに応えるために、短波長の紫外線を発光する光源や、KrF、ArFエキシマレーザー等が使用され始めている他、電子線やエクス線に感応するレジストの開発も進められている。また、高集積度化を実現する手段として位相シフトマスクの使用が検討されている。特にレベンソン型の位相シフトマスクを使用する場合、ネガ型レジストが有用であることが知られている(「月刊セミコンダクターワールド」1993年6月号、94頁～98頁(プレスジャーナル社))。

【0003】 このような背景からデバイスの高密度化、高集積度化を実現できるネガ型レジスト組成物の開発が望まれていた。その一方で、半導体製造現場においては生産コストの低減及び生産性の向上、作業環境の改善が要求されており、その要求に応える感光性樹脂組成物の開発が望まれている。従来のネガ型感光性組成物としては、環化ゴムとビスアジド架橋剤の混合物よりなる組成物が知られている。しかしながら、かかる感光性組成物は、現像液や現像後のリンス液として可燃性の有機溶剤を使うものが多く、作業環境上、使用が問題となっていた。

【0004】 アミノ樹脂架橋剤と光酸発生剤を含有するネガ型感放射線性組成物については、特開平10-293339号公報をはじめとして数多く開示されている。特開平7-140660号公報には、アミノ樹脂とトリクロロメチル化トリアジン系酸発生剤との組み合わせが開示されている。しかしながら、かかるハロゲン型酸発生剤を含有する感放射線性樹脂組成物では、発生した塩化水素ガスがフォトマスクに付着するという問題点を有することが指摘されている(特開平8-95238号公報参照)。特開平6-236024号公報には、光酸発生剤として各種スルホン酸エステルを用いた感放射線性組成物が記載されている。しかし、かかる組成物では、優れたパターン形状を得ることができない。

【0005】 エポキシ樹脂架橋剤とスルホン酸イミドを使用した感光性レジスト組成物については、特開平4-291258号公報に述べられているが、ここに開示されている技術のみでは、半導体製造用途に適する感放射線性樹脂組成物を得ることはできない。エポキシ樹脂を含有する組成物としては、特開平6-59444号公報、特開平10-10729号公報に開示されているが、かかる公報にはアミノ樹脂が架橋剤として必須成分であることが記載されている。また、特開平10-62991号公報に開示されているノボラック型エポキシ樹脂含有組成物は、半導体製造現場で通常に使用されている水性アルカリ現像液である2.38%水酸化テトラメ



チルアンモニウム (0.27N 水酸化テトラメチルアンモニウム) 水溶液に適用できない。

【0006】また、W. Conley et al., SPIE vol. 1262, 49頁～59頁 (1990年) には、2官能基の脂環式エポキシ樹脂 (チバガイギー社製CY179) を含有するレジスト組成物が記載されている。しかしながら、かかる組成物は、0.32Nの高濃度の現像液、また、0.27Nの現像液でも2分以上の現像時間が必要であり、高い生産性が求められる半導体製造用のレジスト組成物として用いることは困難である。特開平7-5301号公報に記載されている4官能基の脂環式エポキシ樹脂を含有する感光性組成物は、ポジ型であり、本発明が目的とするネガ型組成物とは基本的に異なるものである。

#### 【0007】

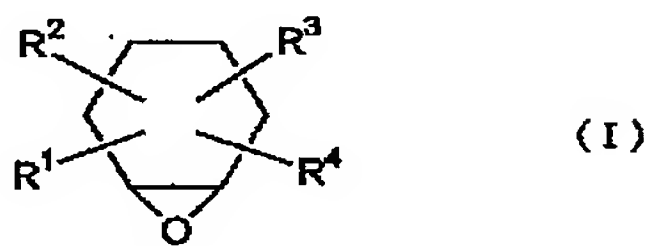
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の諸点に鑑み、本発明者らの鋭意研究の結果なされたもので、本発明の目的は、半導体、及び液晶ディスプレイ製造用フォトリソに要求される高感度、かつ高解像性で優れたパターン形状が得られ、疎密依存性に優れたネガ型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂、感放射線性酸発生剤、エポキシ樹脂を含有してなるネガ型感放射線性樹脂組成物において、エポキシ樹脂が、一般式化4で表される化合物 (I) の構造単位を4つ以上有するエポキシ化合物を含有するものであり、感放射線性酸発生剤が、一般式化5で表される化合物 (II) であるものである。

#### 【0009】

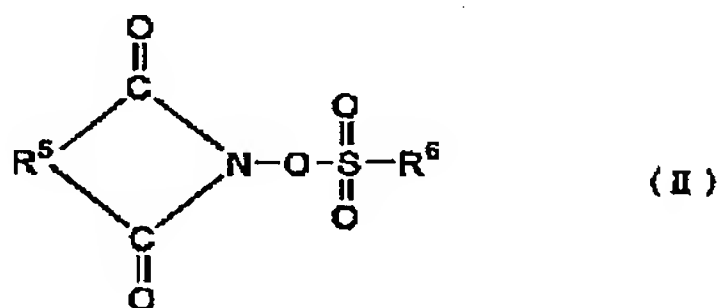
##### 【化4】



【0010】(式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに異なっても良い水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、水酸基、カルボキシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、カルボニル基を示し、これら置換基の少なくともいずれかにより、互いに異なっても良い前記化合物 (I) の構造単位が結合している。)

#### 【0011】

##### 【化5】



【0012】(式中、 $R^5$ は置換されていても良いアリール基、アルキレン基もしくはアルケニレン基を表し、 $R^6$ は置換されていても良いアルキル基、アリール基、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアリール基を表す。)

【0013】アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、ポリビニルアルコール、ポリヒドロキシスチレン、ポリ (メタ) アクリル酸誘導体等に代表される、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基、並びに1以上の重合性二重結合を有する単量体 (以下、「単量体 (a)」という。) を1種以上使用して得られる付加重合系樹脂 (以下、単に「付加重合系樹脂」という。)、その他にヒドロキシスチレン単独重合体の水添樹脂、及びヒドロキシスチレンと上記アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、スチレン誘導体との共重合体の水添樹脂を挙げることができる。

【0014】フェノールノボラック樹脂としては、フェノール類とアルデヒド類との反応生成物が挙げられる。フェノール類としては、フェノール、o-、m-又はp-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、4-エチルフェノール、3-メチル-6-t-ブチルフェノール、4-メチル-2-t-ブチルフェノール、2-ナフトール、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレンなどのヒドロキシ芳香族化合物が挙げられる。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアルデヒド、サリチルアルデヒドなどが挙げられる。フェノール類とアルデヒド類との反応は触媒の存在下で行われ、バルク又は溶媒中で行われる。触媒としては有機酸 (蟻酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸など)、無機酸 (磷酸、塩酸、硫酸など)、2価金属塩 (酢酸亜鉛、酢酸マグネシウムなど) が挙げられる。

【0015】上記の本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂をm-クレゾール75重量%以上を含有するフェノール性化合物より得られるフェノールノボラック樹脂を含有するものとするのが望ましい。特に、本発明で用いられるフェノールノボラック樹脂は、m-クレゾールの含有量が75重量%以上100重量%以下のフェノール性混合物より得られるフェノールノボラック樹脂が望ましく、残部として上に挙げたフェノール類を使用することができる。フェノール性混合物中のm-クレゾールの含有量としては、75重量%以上100重量%以下、より好ましくは80重量%以上100重量%以下、さらに好ましくは85重量%以

上100重量%以下、最も好ましくは100重量%である。m-クレゾールの含有量が75重量%未満のフェノール性化合物より得られるフェノールノボラック樹脂を使用した場合は、耐熱性や解像性が低下し、好ましくない。

【0016】前記の付加重合系樹脂としては、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、ビニル安息香酸、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸等のフェノール性水酸基やカルボキシル基等の酸性官能基を有する単量体(a)の少なくとも1種の重合性二重結合が開裂した繰り返し単位を有する付加重合系樹脂が好ましい。このような単量体(a)の具体的な例としては、例えば、

(1) o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-o-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-m-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-p-ヒドロキシスチレン等のフェノール性水酸基を有する単量体；

(2) アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、ケイ皮酸等のカルボキシル基を有する単量体；を挙げることができる。

【0017】前記付加重合系樹脂は、前記単量体(a)の重合性二重結合が開裂した繰り返し単位のみから構成されていても良いが、生成した樹脂がアルカリ可溶性である限りは、必要に応じて、酸性官能基を有しない単量体(以下、「単量体(b)」という。)の重合性二重結合が開裂した他の繰り返し単位をさらに有することもできる。このような単量体(b)の具体的な例としては、例えば、

(3) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル化合物；

(4) (メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸-t-ブチル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸ナフチル等の(メタ)アクリル酸エステル化合物；

(5) t-ブトキシビニル、酢酸ビニル等の脂肪族ビニル化合物；

(6) (メタ)アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等の重合性二重結合を有する含窒素化合物；

(7) 無水マレイン酸等の酸無水物；

(8) イソプレン、ブタジエン、ノルボルネン、シクロペンタジエン等の炭化水素系化合物；を挙げることができる。

【0018】本発明においては、レジスト被膜のアルカリ現像液に対するアルカリ溶解性を適宜調整する目的で、単量体(a)と単量体(b)とから得られる付加重合系樹脂をアルカリ可溶性樹脂として用いることが好ましい。このような付加重合系樹脂中における酸性官能基を有する繰り返し単位の含有率は、必要に応じて含有さ

れる他の繰り返し単位の種類により一概には規定できないが、通常、15~95モル%、好ましくは20~80モル%である。さらに前記付加重合系樹脂は、前記単量体の付加重合によって得る方法の他に、例えば、t-ブチル基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、アセチル基等の保護基で、フェノール性水酸基の水素原子又はカルボキシル基の水素原子を置換した官能基を有する単量体の重合性二重結合が開裂した繰り返し単位を有する付加重合系樹脂を得た後、その保護基を加水分解することにより、目的の付加重合系樹脂を得ることができる。このような繰り返し単位を形成する単量体の具体的な例としては、例えば、

(9) p-t-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン等のフェノール性水酸基が保護基で保護された単量体；

(10) アクリル酸-t-ブチル、メタアクリル酸-t-ブチル等のカルボキシル基が保護基で保護された単量体；を挙げることができる。

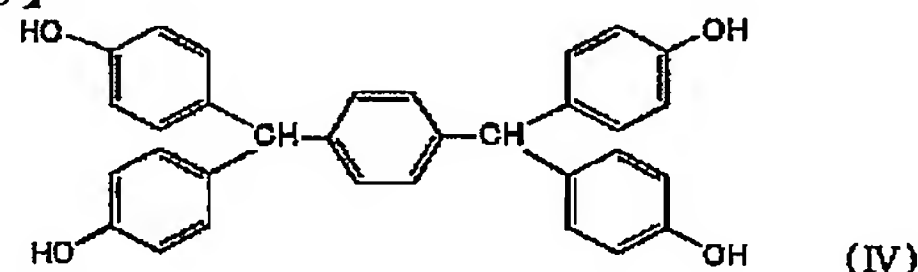
【0019】前記付加重合系樹脂を製造するための付加重合は、単量体(a)、必要に応じて用いる単量体

(b)及び反応媒質の種類に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜選択し、溶液重合、乳化重合等の適宜の重合形態で実施することができる。本発明のアルカリ可溶性樹脂としては、前記のフェノールノボラック樹脂、付加重合系樹脂を2種以上混合して使用しても良い。

【0020】また、アルカリ可溶性樹脂成分として、フェノール性化合物(バラスト)、とくに2~6個程度のベンゼン環を有するフェノール性低分子化合物を含有させることにより、より好ましいネガ型感放射線性樹脂組成物を得ることができる。このようなフェノール性化合物の具体例としては、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、下記の一般式化6で示される化合物(IV)、及び一般式化7で示される化合物(V)を挙げることができる。

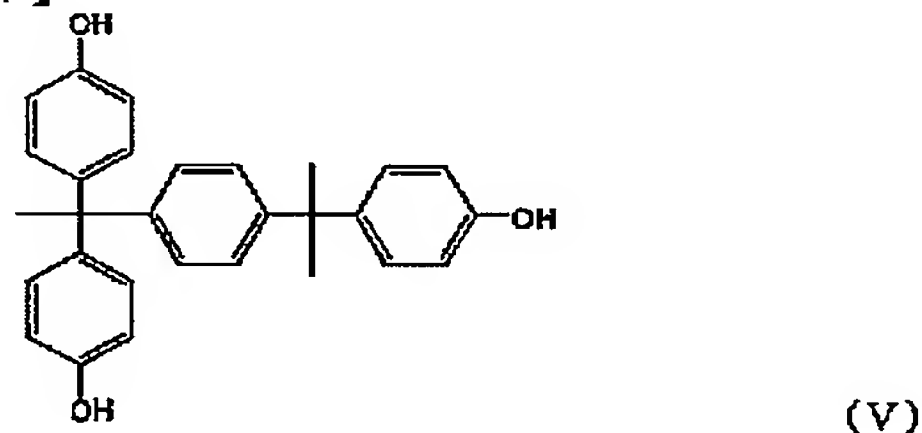
【0021】

【化6】



【0022】

【化7】



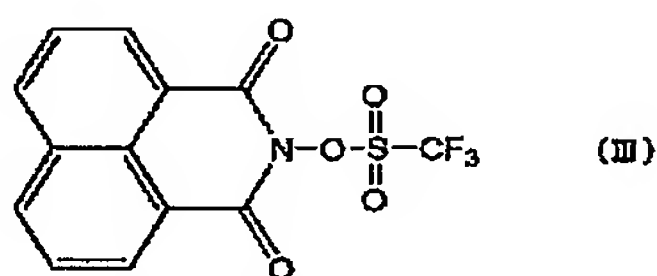


【0023】これらフェノール性低分子化合物を添加することにより、現像液に対する未露光部の溶解性が上がり、高解像性、及び好ましいパターン形状を得ることができる。特に上記の化合物(IV)を使用することにより、優れた解像性、及びより好ましいパターン形状を得ることができる。このようなフェノール性低分子化合物の添加量としては、アルカリ可溶性樹脂成分中、通常、2重量%以上40重量%以下、好ましくは2重量%以上25重量%以下である。添加量が2重量%未満の場合、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度が低下し、解像性が悪化する。添加量が40重量%を超えた場合、露光部の溶解性が著しく上昇し、好ましいパターン形状を得ることができない。

【0024】前述したように、本発明で使用する感放射線性酸発生剤としては、前記一般式化5の化合物(I)であるスルホン酸イミド化合物を挙げることができる。本発明では、特にトリフルオロメチル基等のパーフルオロアルキル基を有するスルホン酸イミド化合物を使用することにより、発生するパーフルオロアルキルスルホン酸により露光部の硬化性に優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。このような化合物の代表例として、下記の一般式化8で表される化合物(III)を挙げることができる。すなわち、上記の本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物において、感放射線性酸発生剤を一般式化3で表される化合物(III)を含有するものとすることが望ましい。

【0025】

【化8】



【0026】その他、酸発生剤として、解像性を損わない範囲で、上記パーフルオロアルキルスルホン酸イミドの他に、2種以上の種類の異なるパーフルオロアルキルスルホン酸イミド、あるいは別の酸発生剤を含有していても良い。かかる酸発生剤としては、例えば、

(1) トリフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムトリフレート等のトリフルオロメタンスルホン酸オニウム塩；

(2) ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン等のβ-ケトスルホン、及びこれらのα-ジアゾ化合物；

(3) ベンゾイントシレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル等のアルキルスルホン酸エステル化合物、アリールスルホン酸エステル化合物；を挙げることができる。酸発生剤の含有量としては、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、1.0重量部以上6.0重量部以下、より好ましくは1.0重量部以上4.5重

量部以下、最も好ましくは1.0重量部以上4.0重量部以下である。添加量が1.0重量部未満の場合は、感度の低下や露光部の残膜率が低下するため好ましくなく、6.0重量部を超えると未露光部の溶解速度が低下し、高解像性が得られない。

【0027】前述したように、本発明で使用する架橋剤としてのエポキシ樹脂は、一般式化4で表される化合物(I)の構造単位を分子内に4つ以上有する脂環式エポキシ化合物を含有するものである。これら4官能基以上の脂環式エポキシ化合物を含有するエポキシ樹脂を使用することにより、露光波長での透明性に優れ、硬化性の高いレジストパターンを形成することができる。好適なエポキシ化合物で市販されているものとしては、ダイセル化学工業社製商品名：エポリドGT400、401、403が挙げられる。

【0028】これらのエポキシ化合物以外に、他の各種脂環式エポキシ化合物、例えば、3官能基以下の脂環式エポキシ樹脂(例えば、ダイセル化学工業社製 商品名：セロキサイト2021P、セロキサイト2080)、シクロヘキセンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド等を含有していてもよい。それ以外のエポキシ化合物、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、エポキシ型ノボラック樹脂等に代表される各種グリシジルエーテル化合物を用いた場合、未露光部の現像性の悪化、露光部の硬化性の悪化、また、ウエハ上に形成されたレジストパターンの耐熱性の低下等の不都合がある。また、これらの化合物の多くは、製造上、グリシジクロライドに起因する塩素系不純物を含むため、半導体製造用レジスト原料として好適に使用できない。3官能基以下の脂環式エポキシ化合物、例えば、前述のセロキサイト2021Pのみを使用した場合、露光部での成膜性が低下し、パターン形状及び耐熱性に優れた好適なレジストパターンを形成することができない。

【0029】本発明で用いるエポキシ化合物の添加量としては、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、好ましくは7重量部以上25重量部以下、より好ましくは8重量部以上20重量部以下、最も好ましくは8重量部以上18重量部以下である。添加量が7重量部未満の場合、露光部分に十分な架橋が得られず、残膜率の減少や、形状の劣化が起き、また、添加量が25重量部を超えると、未露光部の溶解速度の低下により形状の劣化や解像性の悪化が発生し好ましくない。本発明の組成物では、さらに必要に応じて、相溶性のある添加物、例えば、レジスト膜の性能などを改良するための樹脂、可塑剤、安定剤、フッ素系界面活性剤等の界面活性剤、現像後のレジストパターンの視認性を良くするための染料、増感効果を向上させる増感剤などの慣用されている成分を添加することもできる。

【0030】上記の組成物は、溶剤に溶解されてネガ型フォトリソ組成物が調製される。上記の溶剤としては、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルブチルケトン、メチルエチルケトン、1, 1, 1-トリメチルアセトンなどのケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等のプロピレングリコール類、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル（乳酸メチル）、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル（乳酸エチル）、2-ヒドロキシプロピオン酸プロピル等の2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチラクトンなどが挙げられる。これら溶剤は、単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても構わない。特に好適な溶剤としては、一例として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）が挙げられる。

【0031】本発明のレジスト組成物の溶液は、例えばレジスト組成物溶液中の全レジスト組成物を合計した固形分濃度5～50重量%の溶液を、例えば孔径0.2  $\mu$ m程度のフィルターでろ過することによって調製される。本発明のレジスト組成物からレジストパターンを形成する際には、該レジスト組成物の溶液を、回転塗布、流延、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウエハー、及びアルミニウム、有機反射防止膜、無機反射防止膜で被覆されたウエハー、ガラス等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、所望のパターンを形成するように該レジスト被膜に放射線を照射する。その際に使用する放射線は、使用する感放射線性酸発生剤や、アルカリ可溶性樹脂の種類に応じて、g線、h線、i線等の紫外線、KrF、ArF等のエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の架電粒子線を適宜選択して使用する。また、放射線量等の放射線照射条件、レジスト組成物中の各成分の配合割合、添加剤の種類等に応じて、上述したような放射線が適宜選択される。

【0032】また、本発明のレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する際には、作業雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。さらに、本発明においては、レジスト被膜の見かけの温度を向上させるために、放射線の照射後に焼成を行うことが好ましい。その加熱条件は、レジスト組成物の各成分の配合割合、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。ついで、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。本発明の感放射線性樹脂組成物は、半導体

製造現場において通常使用される23℃の2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で30～90秒間、より好ましくは30～70秒間現像後、水で洗浄することにより、基板上に優れたレジストパターンを形成させることができる。

【0033】その他現像液としては、上記以外のアルカリ性水溶液を使用しても良い。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、コリン、ピペリジン等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ましくは2～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。また、前記現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤、及び界面活性剤を適量添加することもできる。なお、本発明の感放射線性樹脂組成物は、半導体製造用のネガレジストに限定されるものではなく、例えば、液晶ディスプレイ製造用ネガレジスト等としても有用である。

#### 【0034】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

実施例1～7、比較例1～6

表1に示されるアルカリ可溶性樹脂、感放射線性酸発生剤、エポキシ樹脂及び溶剤を混合、溶解し、0.2  $\mu$ mフィルターで精密ろ過することにより異物を除去してレジスト組成物の溶液を得た。得られたレジスト組成物の溶液を、5インチのシリコンウエハ上に回転塗布した後、110℃で90秒間焼成を行ない、レジスト被膜を形成させた。厚さ1.0  $\mu$ mのレジスト被膜に、日立製作所製i線（365nm）照射装置LD5010i（開口数0.40）でパターンマスクを介して放射線を照射し、110℃で90秒間の放射線照射後の焼成を行なった。ついで、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液からなる現像液にて60秒間パドル法により現像し、脱イオン水で20秒間リンスした後、乾燥させてレジストパターンを形成した。得られた結果を表1に示した。

#### 【0035】

#### 【表1】



	アルカリ可溶性樹脂		フェノール性化合物		感放射線性酸発生剤		エポキシ樹脂		溶剤		最適露光量 mJ/cm <sup>2</sup>	解像度 μm	ナーバ角 度
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部			
実施例 1	A1	180	B1	20	C1	7	D1	43	F1	750	45	0.40	86
2	A1	180	B2	20	C1	7	D1	43	F1	750	45	0.40	88
3	A2	180	B2	20	C1	7	D1	43	F2	750	47	0.40	88
4	A2	185	B2	15	C2	7	D1	43	F2	750	47	0.40	86
5	A2	185	B3	15	C2	7	D1	43	F2	750	42	0.40	88
6	A1	185	B1	15	C2	7	D2	43	F2	750	42	0.40	88
7	A1	185	B2	15	C2	7	D2	43	F3	750	44	0.40	89
比較例 1	A1	180	B1	20	C1	7	D3	43	F3	750	—	5.00	—
2	A1	200	—	—	C1	7	D3	43	F2	750	—	x	—
3	A1	185	B2	15	C1	7	D3	43	F2	750	—	x	—
4	A1	185	B2	30	C1	7	D3	43	F2	750	—	x	—
5	A1	185	B2	15	C2	7	D4	43	F2	750	—	x	—
6	A1	185	B2	15	C2	7	D5	43	F2	750	—	x	—

【0036】実施例8～11、比較例7～10

表2に示されるアルカリ可溶性樹脂、感放射線性酸発生剤、エポキシ樹脂及び溶剤を混合、溶解し、0.2 μm フィルターで精密ろ過することにより異物を除去してレジスト組成物の溶液を得た。得られたレジスト組成物の溶液を、5インチのシリコンウエハ上に回転塗布した後に、110℃で90秒間焼成を行ない、レジスト被膜を形成させた。厚さ1.0 μmのレジスト被膜に、ニコン製KrFステッパ-NSR2005EX8A（開口数0.50）でパターンマスクを介して放射線を照射し、110℃で90秒間の放射線照射後の焼成を行なった。ついで、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒ

ドロキシド（TMAH）水溶液からなる現像液にて60秒間パドル法により現像し、脱イオン水で20秒間リンスした後、乾燥させてレジストパターンを形成した。得られた結果を表2に示した。

【0037】

【表2】

	アルカリ可溶性樹脂		フェノール性化合物		感放射線性酸発生剤		エポキシ樹脂		溶剤		最適露光量 mJ/cm <sup>2</sup>	解像度 μm	ナーバ角 度
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部			
実施例 8	A4	200	—	—	C3	7	D1	43	F1	750	38	0.26	88
9	A4	185	B1	15	C1	7	D1	43	F1	750	40	0.26	86
10	A5	200	—	—	C4	7	D1	43	F2	750	36	0.28	88
11	A5	185	B1	15	C2	7	D1	43	F2	750	38	0.26	87
比較例 7	A4	200	—	—	C1	7	D3	43	F2	750	—	x	—
8	A4	200	—	—	C1	7	D4	43	F2	750	—	x	—
9	A4	200	—	—	C2	7	D5	43	F2	750	—	x	—
10	A4	185	B1	15	C1	7	D3	43	F2	750	—	x	—

【0038】表1、表2に記載の各成分及び溶剤は下記の通りである。

(1) アルカリ可溶性樹脂

(A1) : m-クレゾール/p-クレゾール=100/0 [クレゾール成分組成(重量%)、GPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(以下、「M

w] という。) = 12, 000]

(A2) : m-クレゾール/p-クレゾール = 80/20 [クレゾール成分組成(重量%)、Mw = 11, 000]

(A3) : m-クレゾール/p-クレゾール = 50/50 [クレゾール成分組成(重量%)、Mw = 12, 000]

(A4) : ポリヒドロキシスチレン [Mw = 12, 000]

(A5) : ポリ(ヒドロキシスチレン/スチレン) 共重合体 [共重合比 = 80/20、Mw = 10, 000]

【0039】(2) フェノール性化合物

(B1) : トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン

(B2) : 前記の一般式化6で表される化合物(IV)

(B3) : 前記の一般式化7で表される化合物(V)

(3) 感放射線性酸発生剤

(C1) : 前記の一般式化8で表される化合物(III)

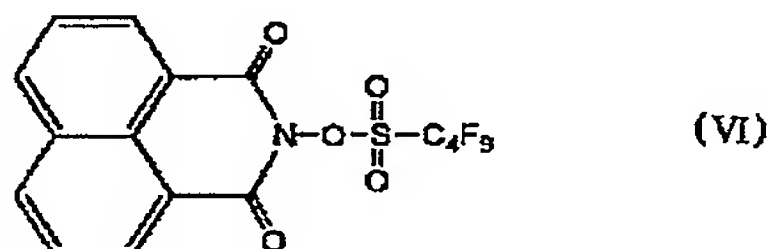
(C2) : 一般式化9で表される化合物(VI)

(C3) : 一般式化10で表される化合物(VII)

(C4) : 一般式化11で表される化合物(VIII)

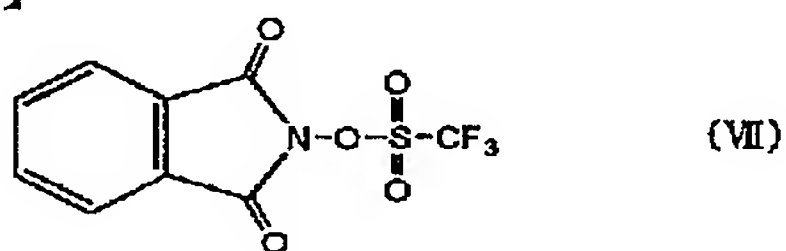
【0040】

【化9】



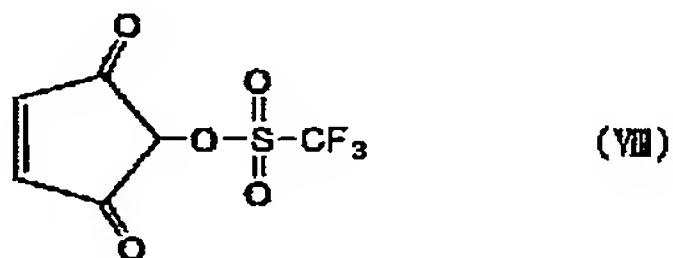
【0041】

【化10】



【0042】

【化11】



【0043】(4) 架橋剤(エポキシ樹脂)

(D1) : エポリドGT401(商品名)(エポキシ当量220)

(D2) : エポリドGT403(商品名)(エポキシ当量278)

(D3) : セロキサイト2021P(商品名)(エポキ

シ当量134)

(D4) : フェノールノボラックエポキシ樹脂(エポキシ当量214)

(D5) : ビスフェノールAジグリシジルエーテル(エポキシ当量184)

(5) 溶剤

(F1) : 2-ヘプタノン

(F2) : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(F3) : 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

【0044】(6) 最適露光量: 0.45 μmのラインアンドスペースパターンが1:1に仕上がる露光量

(7) 解像度: 最適露光量で照射したときに解像されている最小レジストパターンの寸法を測定し解像度とした。なお、×印はラインアンドスペースパターンが形成できなかったことを示す。

(8) テーパ角: 現像後のレジストパターンを有する基板を切断し、電子顕微鏡により基板と0.45 μmのラインアンドスペースパターン側面内側がなす角度を測定し、テーパ角として求めた。

【0045】本発明の感放射線性樹脂組成物は、ArF露光用にも好適に使用できる。以下にその実施例を示す。

実施例12

実施例8において、ベース樹脂(アルカリ可溶性樹脂)にポリ(アクリル酸/無水マレイン酸/メタクリル酸メチル/ノルボルニルアクリレート) [共重合比 = 20/10/40/10、Mw = 1,100] を用い、露光をArF(波長193nm)露光装置に変えた他は、同様に処理し、0.18 μmのラインアンドスペースパターンを得た。最適露光量は20 mJ/cm<sup>2</sup>で、テーパ角は86度であった。

【0046】

【発明の効果】本発明は上記のように構成されているので、つぎのような効果を奏する。

(1) 光に対して高い感度を持つ感放射線性酸発生剤を含有し、半導体製造用のネガレジストとして露光量依存性に優れ、かつ高解像性で優れたパターン形状を得ることができる。

(2) 本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、半導体製造用のネガレジストとして特に有用であるが、他の用途、例えば、液晶ディスプレイ等製造用のネガレジストとしても、高感度、かつ高解像性で優れたパターン形状が得られ、疎密依存性に優れたものである。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>                      識別記号  
G 0 3 F    7/004                  5 0 3  
H 0 1 L    21/027

F I                                      テーマコード (参考)  
G 0 3 F    7/004                  5 0 3 A  
H 0 1 L    21/30                  5 0 2 R

(72)発明者 小谷 武  
兵庫県龍野市龍野町中井236 ナガセ電子  
化学株式会社兵庫工場内

(72)発明者 伊藤 邦男  
兵庫県龍野市龍野町中井236 ナガセ電子  
化学株式会社兵庫工場内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA03 AB16  
AB17 AC01 AD01 BE00 CB07  
CB13 CB17 CB29 CB52 CC20  
FA03 FA12 FA17  
4J002 BC121 BE021 BG011 BH011  
BH021 CC031 CC041 CC051  
CD022 EV236 FD206 GP03